

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-009358

(42)Date of publication of application : 14.01.1992

(51)Int.Cl. C07C 69/96  
 C07C 68/06  
 // B01J 23/14  
 B01J 27/04  
 B01J 27/122  
 B01J 27/232  
 B01J 31/02  
 B01J 31/04  
 B01J 31/12  
 B01J 31/22  
 C07B 61/00

(21)Application number : 02-407911

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 27.12.1990

(72)Inventor : FUKUOKA SHINSUKE  
 TOJO MASAHIRO  
 KAWAMURA MAMORU

(30)Priority:

Priority number : 01338180 Priority date : 28.12.1989 Priority country : JP

## (54) CONTINUOUS PRODUCTION OF DIARYL CARBONATE

(57)Abstract:

PURPOSE: To continuously obtain the subject compound in high rate of reaction and high selectivity by continuously introducing an alkyl aryl carbonate into a continuous multi-stage distillation column and reacting the carbonate in the column in contact with a catalyst while removing by-products from the system by distillation.

CONSTITUTION: An alkyl aryl carbonate is continuously supplied to a continuous multi-stage distillation column having two or more distillation stages and enabling continuous distillation operation. The carbonate is subjected to ester interchange reaction in contact with a catalyst in the column while continuously extracting by-produced dialkyl carbonate in vapor phase by distillation and continuously extracting the objective diaryl carbonate in liquid phase from the bottom of the distillation column. The catalyst is made to be present in the reaction system by continuously supplying the catalyst to the distillation column (in a region from the column top to the raw material feeding position) in the case of a homogeneous catalyst or placing the catalyst in the distillation column (preferably in 22 stages) in the case of a heterogeneous catalyst.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
 examiner's decision of rejection or application  
 converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
 rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
 decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

## ⑥ 公開特許公報(A) 平4-9358

⑪ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑫ 公開 平成4年(1992)1月14日

C 07 C 69/96  
58/06Z 6516-4H  
Z 6516-4H※

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全33頁)

⑬ 発明の名称 ジアリアルカーボネートの連続的製造方法

⑭ 特 願 平2-407911

⑮ 出 願 平2(1990)12月27日

優先権主張 ⑯ 平1(1989)12月28日 ⑰ 日本(JP) ⑱ 特願 平1-338160

⑲ 発 明 者 福 岡 伸 典 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内

⑲ 発 明 者 東 條 正 弘 岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内

⑲ 発 明 者 河 村 守 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内

⑳ 出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

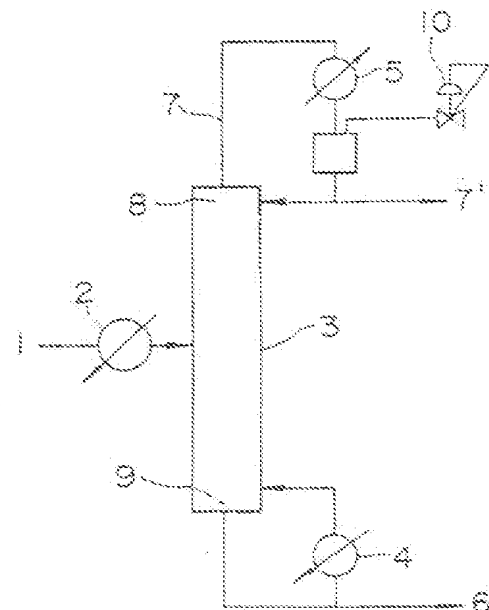
㉑ 代 理 人 弁理士 渡 辺 一 雄

最終頁に続く

## ㉒ 【要約】

【目的】アルキルジアリアルカーボネートからジアリアルカーボネートとジアリアルカーボネートを連続的に高収率・高選択率で製造する。

【構成】アルキルジアリアルカーボネートを連続多段蒸留塔内に供給し、該蒸留塔内で凝縮と接触させることによって反応させながら、蒸留を行うことにより、塔上部よりジアリアルカーボネートを、塔下部よりジアリアルカーボネートをそれぞれ連続的に得る。



【書類名】 明細書

【発明の名称】 ジアリアルカーボネートの連続的製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 触媒の存在下に、アルキルアリアルカーボネートからジアリアルカーボネートとジアルキルカーボネートを製造するに当り、該アルキルアリアルカーボネートを連続多段蒸留塔内に連続的に供給し、反応蒸留塔内で触媒と接触させることによって反応させながら、副生するジアルキルカーボネートを蒸留によってガス状で連続的に抜き出し、生成したジアリアルカーボネートを塔下部より液状で連続的に抜き出すことを特徴とするジアリアルカーボネートの連続的製造方法。

【請求項2】 均一系触媒を連続多段蒸留塔に連続的に供給することにより触媒を存在させることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項3】 触媒が固体触媒であり、連続多段蒸留塔内部に該固体触媒を配置することにより触媒を存在させることを特徴とする請求項1記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、ジアリアルカーボネートの連続的製造方法に関するものである。さらに詳しくは、アルキルアリアルカーボネートからジアリアルカーボネートとジアルキルカーボネートを連続的に製造する方法に関するものである。

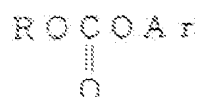
【0002】

【従来の技術】

アルキルアリアルカーボネートからジアリアルカーボネートとジアルキルカーボネートを製造することはよく知られている。例えば、化1で表わされる1種類のアルキルアリアルカーボネートを用いる場合、その反応は化2で表されるような分子内エステル交換反応であり、不均化反応とも言える。

【0003】

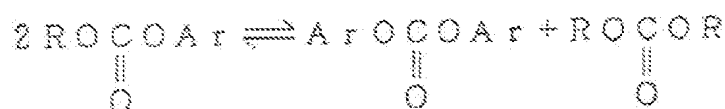
【化1】



(R はアルキル基、A r はアリール基)

【0004】

【化2】



【0005】

もちろん、2種類以上のアルキルアリールカーボネートを用いる場合は、分子間エステル交換反応及び分子内エステル交換反応により相当するジアリールカーボネートが得られる。

ところが、この反応は、平衡反応であって、しかもその平衡が原系に偏っていることに加えて、反応速度が遅いことから、ジアリールカーボネート類をこの方法で工業的に製造するのは多大の困難を伴っていた。これを改良するためにいくつかの提案がなされているが、その大部分は、反応速度を高めるための触媒開発に関するものである。このような触媒としては、例えば、ルイス酸及びルイス酸を発生しうる遷移金属化合物の中から選ばれる組成物（特開昭51-75044号公報）、ポリマー性スズ化合物（特開昭60-169444号公報）、一般式  $\text{R}-\text{X}(=\text{O})\text{OH}$ （式中XはSn及びTiから選択され、Rは1価の炭化水素オキシ基から選択される。）で表される化合物（特開昭60-169445号公報）、少なくとも1種のルイス酸と少なくとも1種のプロトン酸との物理的混和

物（特開昭 60-173016 号公報）、（特開平 1-93560 号公報）、スズ化合物（特開平 1-265063 号公報）、Sc、Mo、Mn、Bi、Te 等の化合物（特開平 1-265064 号公報）等が提案されている。

#### 【0006】

これまでに提案されている発明の中で、好ましい反応方式として、反応によって副生してくるジアルキルカーボネート類を、原料、生成物あるいは共存させている溶媒類から、蒸留により分離することが知られており（特開昭 60-169444 号公報、特開昭 60-169445 号公報、特開昭 60-173016 号公報）、そのために反応器に還流可能な蒸留塔を付加して反応しながら蒸留を行うことも知られている（特開昭 51-75044 号公報）。

#### 【0007】

しかしながら、これらの方法においては、いずれの場合も、その反応は触媒の存在する反応器中のみで反応していることは明らかである。そして反応器の上部に設けられた蒸留塔部分は、反応器で生成したジアルキルカーボネート類を、反応器中に存在する他の成分と分離するために使用されていることも明らかである。

#### 【0008】

すなわち、先行のこれらの方法における反応蒸留法とは反応をさせる部分と蒸留をする部分とが別々に存在する装置を用いて、蒸留塔部分では蒸留のみを行い、反応は全く行わせないことを特徴とする方法である。このように、これらの方法においては、反応は反応器中の液相中で行われるが、副生する低沸点ジアルキルカーボネート類が気液界面を経て液相から気相へ抜き出されることによって初めて反応の平衡が生成系側へずれ、反応が進行することになる。

#### 【0009】

しかしながら、これらの方法で使用されている反応器は槽型のものであり、気液界面積が反応器の断面積程度の小さいものであることから、反応が遅いことも知られている。例えば特開昭 51-75044 号公報の実施例においては、バッチ式の反応で 4 時間かけて反応させている。

しかるに、アルキルアリアルカーボネート類は脱炭酸反応によりアルキルアリ

ールエーテルを容易に生成することも知られている。実際、前記の特開昭51-75044号公報の実施例では副生成物としてフェニルエチルエーテルやアニソールが生成することが記されており、長時間の反応は生成物であるジアリールカーボネートの副反応が起こることから好ましくない。したがって、従来の反応方法は実質的に反応速度が低いことと、生成物が副反応を起こすという点が問題であった。

#### 【0010】

また、これまでに提案されている前述の特許の実施例においては、アルキルアリールカーボネートと触媒をはじめに反応器に仕込んだままで反応させるバッチ式である。

したがって、アルキルアリールカーボネートを連続的に反応器に供給し、ジアリールカーボネートを連続的に抜き出す連続反応方式については、これまで全く開示されていなかった。

#### 【0011】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような、これまでに提案されている方法が有している欠点がなく、ジアリールカーボネートを高い反応速度かつ高選択率で連続的に製造する方法を提供することを目的としてなされたものである。

#### 【0012】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、触媒の存在下に、アルキルアリールカーボネートからジアリールカーボネートとジアルキルカーボネートを製造するに当り、連続多段蒸留塔内部で反応させる反応蒸留方式が前記の目的を容易に達成できる優れた方法であることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

#### 【0013】

すなわち、本発明は、触媒の存在下に、アルキルアリールカーボネートからジアリールカーボネートとジアルキルカーボネートを製造するに当り、アルキルアリールカーボネートを、連続多段蒸留塔内に連続的に供給し、連続多段蒸留塔内で触媒と接触させることによって反応させながら、副生するジアルキルカーボネ

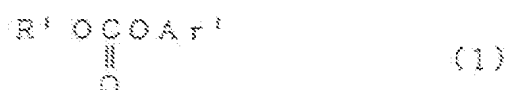
ートを蒸留によってガス状で連続的に抜き出し、生成したジアリールカーボネートを塔下部より液状で連続的に抜き出すことを特徴とするジアリールカーボネートの連続的製造法である。

【0014】

本発明に用いるアルキルアリールカーボネートとは、化3で示されるものである。

【0015】

【化3】



(R<sup>1</sup> はアルキル基、脂環族基、アラールキル基を表し、Ar<sup>1</sup> は1価の芳香族基を表す。)

【0016】

このような、R<sup>1</sup> としては例えばメチル、エチル、プロピル（各異性体）、ブチル、ペンチル（各異性体）、ブテニル（各異性体）、ペンチル（各異性体）、ヘキシル（各異性体）、ヘプチル（各異性体）、オクチル（各異性体）、ノニル（各異性体）、デシル（各異性体）、シクロヘキシルメチル等のアルキル基；シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル等の脂環族基；ベンジル、フェネチル（各異性体）、フェニルプロピル（各異性体）、フェニルブチル（各異性体）、メチルベンジル（各異性体）等のアラールキル基が挙げられる。

【0017】

なお、これらのアルキル基、脂環族基、アラールキル基において、他の置換基、例えば低級アルキル基、低級アルコキシ基、シアノ基、ハロゲンで置換されていてもよいし、不飽和結合を有していてもよい。

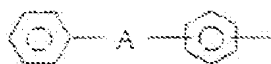
また、このようなAr<sup>1</sup> としては例えば、フェニル、トリル（各異性体）、キシリル（各異性体）、トリメチルフェニル（各異性体）、テトラメチルフェニル

(各異性体)、エチルフェニル(各異性体)、プロピルフェニル(各異性体)、ブチルフェニル(各異性体)、ジエチルフェニル(各異性体)、メチルエチルフェニル(各異性体)、ペンチルフェニル(各異性体)、ヘキシルフェニル(各異性体)、シクロヘキシルフェニル(各異性体)等の、フェニル基及び各種アルキルフェニル基類；メトキシフェニル(各異性体)、エトキシフェニル(各異性体)、ブトキシフェニル(各異性体)等の各種アルコキシフェニル基類；フルオロフェニル(各異性体)、クロロフェニル(各異性体)、ブロモフェニル(各異性体)、クロロ(メチル)フェニル(各異性体)、ジクロロフェニル(各異性体)等の各種ハロゲン化フェニル基類；化4で示される各種置換フェニル基類；ナフチル(各異性体)、メチルナフチル(各異性体)、ジメチルナフチル(各異性体)、クロロナフチル(各異性体)、メトキシナフチル(各異性体)、シアノナフチル(各異性体)等のナフチル基及び各種置換ナフチル基類；ビリジル(各異性体)、クマリル(各異性体)、キノリル(各異性体)、メチルビリジル(各異性体)、クロルビリジル(各異性体)、メチルクマリル(各異性体)、メチルキノリル(各異性体)等の置換及び無置換の各種ヘテロ芳香族基類等が挙げられる。

【0018】



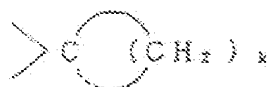
## 【化 4】



〔ただし、A は単なる結合、又は  $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO_2-$  等の 2

価の基、又は  $\begin{array}{c} R^4 \\ | \\ -C- \\ | \\ R^5 \end{array}$ 、 $\begin{array}{c} R^4 & R^6 \\ | & | \\ -C & -C- \\ | & | \\ R^5 & R^7 \end{array}$  等のアルキレン基又は置換アルキレン基

(ここで  $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  はそれぞれ水素原子、低級アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基であって、場合により、ハロゲン原子、アルコキシ基で置換されていてもよい)、又は



等のシクロアルキレン基 (ここで  $k$  は 3 ~ 11 の整数であって、水素原子は低級アルキル基、アリール基、ハロゲン原子等で置換されていてもよい。) を表わし、また芳香環は低級アルキル基、低級アルコキシ基、エステル基、ヒドロキシル基、ニトロ基、ハロゲン、シアノ基等の置換基によって置換されていてもよい。

## 【0019】

このようなアルキルアリールカーボネートとしては例えば、メチルフェニルカーボネート、エチルフェニルカーボネート、プロピルフェニルカーボネート (各異性体)、アリルフェニルカーボネート、ブチルフェニルカーボネート (各異性体)、ペンチルフェニルカーボネート (各異性体)、ヘキシルフェニルカーボネート (各異性体)、ヘプチルフェニルカーボネート (各異性体)、オクチルトリルカーボネート (各異性体)、ノニル (エチルフェニル) カーボネート (各異性体)、デシル (ブチルフェニル) カーボネート (各異性体)、メチルトリルカーボネート (各異性体)、エチルトリルカーボネート (各異性体)、プロピルトリルカーボネート (各異性体)、ブチルトリルカーボネート (各異性体)、アリルトリルカーボネート (各異性体)、メチルキシリルカーボネート (各異性体)、メチル (トリメチルフェニル) カーボネート (各異性体)、メチル (クロロフェ

ニル)カーボネート(各異性体)、メチル(ニトロフェニル)カーボネート(各異性体)、メチル(メトキシフェニル)カーボネート(各異性体)、メチルクミルカーボネート(各異性体)、メチル(ナフチル)カーボネート(各異性体)、メチル(ピリジル)カーボネート(各異性体)、エチルクミルカーボネート(各異性体)、メチル(ベンゾイルフェニル)カーボネート(各異性体)、エチルキシリルカーボネート(各異性体)、ベンジルキシリルカーボネート、メチル(ヒドロキシフェニル)カーボネート(各異性体)、エチル(ヒドロキシフェニル)カーボネート(各異性体)、メトキシカルボニルオキシビフェニル(各異性体)、メチル(ヒドロキシビフェニル)カーボネート(各異性体)、メチルー2-(ヒドロキシフェニル)プロピルフェニルカーボネート(各異性体)、エチルー2-(ヒドロキシフェニル)プロピルフェニルカーボネート(各異性体)等が挙げられる。

#### 【0020】

これらのアルキルアリアルカーボネートの中で好ましくは、 $R^1$ が炭素数1～4のアルキル基であり、 $Ar^1$ が炭素数6～10の芳香族基であるものが用いられ、さらに好ましくはメチルフェニルカーボネートが用いられる。これらのアルキルアリアルカーボネートはそれぞれ単独で使用することもできるし、混合物として使用することもできる。混合物を原料として使用する場合には対応する交差反応生成物も生成し得る。

#### 【0021】

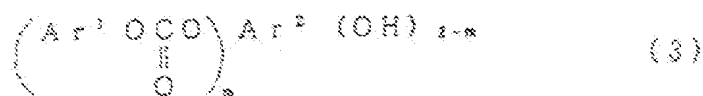
本発明で製造されるジアリアルカーボネートとは、アルキルアリアルカーボネートの1つのアルキル基が芳香族基に置換されたものであり、化5で表わされるものである。

#### 【0022】

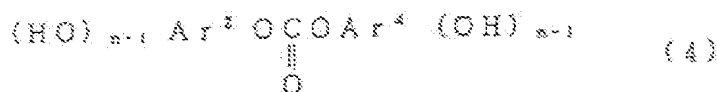
【化5】



又は



又は



(Ar<sup>1</sup> は前記の通りで、Ar<sup>2</sup>、Ar<sup>3</sup> はAr<sup>1</sup> と同一の骨格を有する2価の芳香族基であり酸基を介して他の原子を結合している。Ar<sup>2</sup> はAr<sup>1</sup> と同様の芳香族基を表わし、m、nはそれぞれ別個に1又は2を表わす。)

【0023】

このようなジアリールカーボネートとしては例えば、ジフェニルカーボネート、ジトリルカーボネート（各異性体）、フェニルトリルカーボネート（各異性体）、ジ（エチルフェニル）カーボネート（各異性体）、フェニル（エチルフェニル）カーボネート（各異性体）、ジナフチルカーボネート（各異性体）、ジ（ヒドロキシフェニル）カーボネート（各異性体）、ジ〔2-（ヒドロキシフェニル）プロピル〕フェニル〕カーボネート（各異性体）等が挙げられる。

【0024】

本発明で製造されるジアルキルカーボネートとは、化6で表される。

【0025】

【化 6】



(R<sup>1</sup> は前述の通りで、R<sup>2</sup> はアルキル基、脂環族基、アールキル基を表わし、R<sup>1</sup> と R<sup>2</sup> は同じであっても異なってもよい。)

【0026】

例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート（各異性体）、ジアリルカーボネート、ジブテニルカーボネート（各異性体）、ジブチルカーボネート（各異性体）、ジペンチルカーボネート（各異性体）、ジヘキシルカーボネート（各異性体）、ジヘプチルカーボネート（各異性体）、ジオクチルカーボネート（各異性体）、ジノニルカーボネート（各異性体）、ジデシルカーボネート（各異性体）、ジシクロペンチルカーボネート、ジシクロヘキシルカーボネート、ジシクロヘプチルカーボネート、ジベンジルカーボネート、ジフェネチルカーボネート（各異性体）、ジ（フェニルプロピル）カーボネート（各異性体）、ジ（フェニルブチル）カーボネート（各異性体）、ジ（クロロベンジル）カーボネート（各異性体）、ジ（メトキシベンジル）カーボネート（各異性体）、ジ（メトキシメチル）カーボネート（各異性体）、ジ（メトキシエチル）カーボネート（各異性体）、ジ（クロロエチル）カーボネート（各異性体）、ジ（シアノエチル）カーボネート（各異性体）、メチルエチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート（各異性体）、メチルブチルカーボネート（各異性体）、エチルプロピルカーボネート（各異性体）、エチルブチルカーボネート（各異性体）、ジベンジルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等が挙げられる。

【0027】

本発明においては副生するジアルキルカーボネートはガス状で抜き出し、生成物であるジアリールカーボネート類は液状で塔下部より抜き出す。したがって、

本発明で用いるジアルキルカーボネート類は、副生するジアルキルカーボネート類の沸点が生成物であるジアリールカーボネート類の沸点より低くなるようなものが使用される。

### 【0028】

本発明に用いる触媒は、アルキルアリールカーボネート類の分子内エステル交換反応（不均化反応）及び／又は分子間エステル交換反応により、ジアリールカーボネート類とジアルキルカーボネート類を製造し得るものであればいかなるものでも使用することができる。例えば、

#### （鉛化合物）

$PbO$ 、 $PbO_2$ 、 $Pb_3O_4$ 、等の酸化鉛類； $PbS$ 、 $Pb_2S$ 等の硫化鉛類； $Pb(OH)_2$ 、 $Pb_2O_2(OH)_2$ 等の水酸化鉛類； $Na_2PbO_2$ 、 $K_2PbO_2$ 、 $NaHPbO_2$ 、 $KHPbO_2$ 等の亜ナマリ酸塩類； $Na_2PbO_3$ 、 $Na_2H_2PbO_4$ 、 $K_2PbO_3$ 、 $K_2[Pb(OH)_6]$ 、 $K_4PbO_4$ 、 $Ca_2PbO_4$ 、 $CaPbO_3$ 等の鉛酸塩類； $PbCO_3$ 、 $2PbCO_3$ 、 $Pb(OH)_2$ 等の鉛の炭酸塩及びその塩基性塩類； $Bu_4Pb$ 、 $Ph_4Pb$ 、 $Bu_3PbCl$ 、 $Ph_3PbBr$ 、 $Ph_3Pb$ （又は $Ph_6Pb_2$ ）、 $Bu_3PbOH$ 、 $Ph_3PbO$ 等の有機鉛化合物類（ $Bu$ はブチル基、 $Ph$ はフェニル基を示す。）； $Pb(OCH_3)_2$ 、 $(CH_3O)Pb(OPh)$ 、 $Pb(OPh)_2$ 等のアルコキシ鉛類；アリールオキシ鉛類； $Pb-Na$ 、 $Pb-Ca$ 、 $Pb-Ba$ 、 $Pb-Sn$ 、 $Pb-Sb$ 等の鉛の合金類；ホウエン鉱センアエン鉱等の鉛鉱物類及びこれら鉛化合物の水和物、

#### （銅化合物）

$CuCl$ 、 $CuCl_2$ 、 $CuBr$ 、 $CuBr_2$ 、 $CuI$ 、 $CuI_2$ 、 $Cu(OAc)_2$ 、 $Cu(acac)_2$ 、オレイン酸銅、 $Bu_2Cu$ 、 $(CH_3O)_2Cu$ 、 $AgNO_3$ 、 $AgBr$ 、ピクリン酸銀、 $AgC_6H_6ClO_4$ 、 $Ag$ （フルバレン） $_3NO_3$ 、 $[AuC\equiv C-C(CH_3)_3]_n[Cu(C_7H_8)Cl]_4$ 等の銅族金属の塩及び錯体（ $acac$ はアセチルアセトンキレート配位子を表す）、

#### （アルカリ金属の錯体）

$\text{Li}(\text{acac})\text{Lin}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$  等のアルカリ金属の錯体、

(亜鉛の錯体)

$\text{Zn}(\text{acac})_2$  等の亜鉛の錯体、

(カドミウムの錯体)

$\text{Cd}(\text{acac})_2$  等のカドミウムの錯体、

(鉄族金属の化合物)

$\text{Fe}(\text{C}_{10}\text{H}_8)(\text{CO})_5$ 、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 、 $\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_6)(\text{CO})_3$ 、 $\text{Co}(\text{メシチレン})_2(\text{PEt}_2\text{Ph})_2$ 、 $\text{CoC}_5\text{F}_6(\text{CO})_7$ 、 $\text{Ni}-\pi-\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}$ 、フェロセン等の鉄族金属の錯体、

(ジルコニウムの錯体)

$\text{Zr}(\text{acac})_4$ 、ジルコノセン等のジルコニウムの錯体、

(ルイス酸類化合物)

$\text{AlX}_3$ 、 $\text{TiX}_3$ 、 $\text{TiX}_4$ 、 $\text{VOX}_3$ 、 $\text{VX}_5$ 、 $\text{ZnX}_2$ 、 $\text{FeX}_3$ 、 $\text{SnX}_4$  (ここでXはハロゲン、アセトキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基である) 等のルイス酸及びルイス酸を発生する遷移金属化合物、

(有機スズ化合物)

$(\text{CH}_3)_3\text{SnOCOCH}_3$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnOCOC}_6\text{H}_5$ 、 $\text{Bu}_3\text{SnOCOCH}_3$ 、 $\text{Ph}_3\text{SnOCOCH}_3$ 、 $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OCOCH}_3)_2$ 、 $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})_2$ 、 $\text{Ph}_3\text{SnOCH}_3$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnOPh}$ 、 $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OPh})_2$ 、 $\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnOH}$ 、 $\text{Ph}_3\text{SnOH}$ 、 $\text{Bu}_2\text{SnO}$ 、 $(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{SnO}$ 、 $\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$ 、 $\text{BuSnO}(\text{OH})$  等の有機スズ化合物、

(固体触媒)

シリカ、アルミナ、チタニア、シリカチタニア、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、酸化ガリウム、ゼオライト、希土類の酸化物等の固体触媒；これらの固体触媒の表面酸点をシリル化等の方法により修飾したもの、等が用いられる。

【0029】

これらの触媒は、反応条件において反応液に溶解し得るものであっても、溶解し得ないものであってもよい。また、これらの触媒は、反応に不活性な化合物や担体と混合したり、あるいはこれらに担持させて使用することもできる。

もちろん、これらの触媒成分が反応系中に存在する有機化合物、例えば、アルキルアリアルカーボネート類、ジアリアルカーボネート類、ジアルキルカーボネート類等と反応したものであっても良いし、反応に先立って原料や生成物で加熱処理されたものであってもよい。

#### 【0030】

これらの触媒の中で特に好ましく用いられるものは、 $PbO$ 、 $PbO_2$ 、 $Pb_3O_4$  等の酸化鉛類； $Pb(OH)_2$ 、 $Pb_2O_2(OH)_2$  等の水酸化鉛類； $PbCO_3$ 、 $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$  等の鉛の炭酸塩及びその塩基性塩類； $Pb(OCH_3)_2$ 、 $(CH_3O)Pb(OPh)$ 、 $Pb(OPh)_2$  等のアルコキシ鉛類、アリアルオキシ鉛類等の鉛化合物であり、さらにはこれらの鉛化合物が反応系中に存在する有機化合物と反応したもの、あるいはこれらの鉛化合物が反応に先立って原料や生成物で加熱処理されたものも好ましく用いられる。

#### 【0031】

本発明で用いられる連続多段蒸留塔とは、蒸留の段数が2段以上の多段を有する蒸留塔であって、連続蒸留が可能なるものであるならばどのようなものであってもよい（本発明でいう蒸留塔の段数とは、棚段塔の場合には、その棚段の数を表わし、充填塔式その他の蒸留塔については理論段数を表わす。）。このような連続多段蒸留塔としては、例えば泡鐘トレイ、多孔板トレイ、バルブトレイ、向流トレイ等のトレイを使用した棚段塔式のものや、ラシヒリング、レッシングリング、ボールリング、ベルルサドル、インタロックスサドル、ダイクソンパッキング、マクマホンパッキング、ヘリパック、スルザーパッキング、メラパック等の各種充填物を充填した充填塔式のものなど、通常、連続式が多段蒸留塔として用いられるものならばどのようなものでも使用することができる。さらには、棚段部分と充填物の充填された部分とを合わせ持つ蒸留塔も好ましく用いられる。また、固体触媒を用いる場合、この固体触媒を充填物の一部又は全部とする充填塔式蒸留塔も好ましく用いられる。

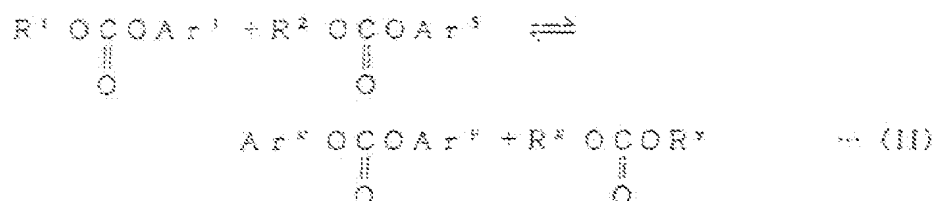
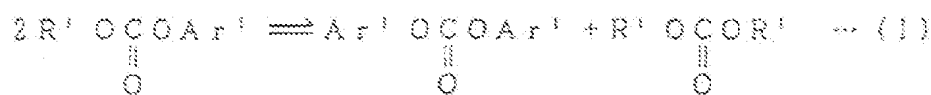
## 【0032】

本発明の反応は通常、液相中で行なわれ、例えば1種類のアシルアールカーボネートを用いる分子内エステルに交換反応（不均化反応）の場合は、化7中の一般式（I）で表わされるような平衡反応である。

また、2種類以上のアシルアールカーボネートを用いる場合は化7中の一般式（II）で表わされる平衡反応である。

## 【0033】

## 【化7】



（R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>は前記の通りでAr<sup>2</sup>はAr<sup>1</sup>と同様な芳香族基でAr<sup>1</sup>と同じであってもよい。Ar<sup>2</sup>、Ar<sup>3</sup>はそれぞれ独立にAr<sup>1</sup>、Ar<sup>2</sup>であり、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>はそれぞれ独立にR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>である。）

## 【0034】

本発明の方法は、これらの反応を触媒の存在する連続多段蒸留塔内において行なわせ、さらにより好ましくは触媒の存在する複数段において行なわせると同時に、反応によって生成してくる低沸点生成物を蒸留によって反応系から分離させる反応蒸留塔方式を用いることを特徴としており、この方法によって初めて高収率・高選択率で芳香族カーボネートを連続的に製造できるようになった。

## 【0035】

本発明の方法が従来の方法と比べて反応速度が高く収率（又は生産性）及び選択率を飛躍的に向上させている正確な理由は明らかではないが次のようなことが推定される。



前記一般式 (I)、(II) で表わされる本発明の反応は、いずれも平衡反応であって、しかもその平衡はいずれも極端に原系に偏っている。従って、いずれの反応においても、反応率を高めるためには、反応によって生成する低沸点生成物である副生成物（通常、ジアルキルカーボネート）を反応液中からできるだけ速く除去する必要がある。

#### 【0036】

しかしながら、先行技術に記載されているような、蒸留塔を上部に設置した反応釜を用いる反応方式ではどうしても反応速度を上げることができなかった。この理由は、反応の場が触媒の存在する反応釜の部分にのみ限定されているだけでなく反応によって生成した低沸点生成物を反応釜部の液中から気相に蒸発させるための気液界面積が小さいためである。

#### 【0037】

これに対して本発明の方法においては、連続多段蒸留塔内の広い範囲に触媒を存在させており、この気液界面積の非常に大きい広い領域で反応を進行させることができる。この領域内では、供給した反応液は、下方から上昇してくる蒸気と気液接触を繰り返し、蒸留を行いつつ、反応をしながら流下していく。この時、低沸点生成物は反応液から蒸気相へ蒸発していく。

#### 【0038】

その結果、連続多段蒸留塔内部での各成分は濃度分布を有することになり、通常高沸点生成物であるジアリールカーボネートの液中での濃度は、触媒が存在している最も高い段部から塔下部にいくに従って、次第に増加する分布をもち、一方通常、低沸点生成物であるジアルキルカーボネートの液中での濃度は塔上部から塔下部にいくに従って次第に減少する分布を持っており、塔下部付近ではその液中濃度を非常に低くすることが可能である。また、蒸気相では塔下部から塔上部にいくに従ってジアルキルカーボネートの濃度が次第に増加する分布を持っている。

#### 【0039】

本発明では、このように連続多段蒸留塔内において、これらの反応が進行しているが、この反応領域の任意の位置を考えると、反応液は反応の結果、平衡組成

に近づいた状態であり、蒸気相も反応液に対して気液平衡状態に近づいた組成であると考えられる。従って、反応液がこの位置に留まる場合には反応はこれ以上進行しないが、実際には、反応液は流下することにより、低沸点の反応生成物濃度のより低い蒸気相と気液接触を行うことによりさらに反応を進行させて、反応液中の高沸点生成物であるジアリールカーボネート類の濃度をさらに高くすることができる。

#### 【0040】

蒸留塔を上部に設置した反応釜中で反応させる従来の方法は、反応を反応釜中でのみ進行させるものであり、蒸留塔は単に反応釜中の気液界面から気相に出てきた低沸点生成物蒸気と低沸点原料化合物蒸気とを分離し、低沸点原料化合物を液状で流下させて反応釜に戻すための役割を担っているに過ぎない。

したがって、本発明の方法が従来の方法に比較して優れた効果を有するのは、主として次の点に起因するものと考えられる。

#### 【0041】

① 反応釜を用いる反応形式と比べて、気液界面積を非常に大きくすることができ、その結果、副生成物である低沸点生成物の蒸気相への物質移動が容易である。

② 連続多段蒸留塔内の反応液は、下方から上昇してくる蒸気と気液接触を繰り返しつつ、反応しながら流下していく。したがって、連続式でありながら出発物質と反応物質の反応率を高くすることができる（反応釜を用いる従来の反応方法で、目的とする芳香族カーボネートを連続的に抜き出す連続式では、原料化合物の反応率を上げることは困難であり、事実これまでに連続的に実施する方法は全く提案されていない。この方法で反応率を上げるためには回分式で長時間反応させる必要がある）。

#### 【0042】

③ 連続多段蒸留塔を上昇する蒸気は上昇するに伴って、下降する液と気液接触を繰り返しながら上昇していく。したがって、蒸気の持つ熱エネルギーが有効に活用される。

本発明においては、連続多段蒸留塔内に触媒を存在させることが必須であり、

より好ましくは連続多段蒸留塔内の 2 段以上の複数段に触媒を存在させることである。

#### 【0043】

このような連続多段蒸留塔内に触媒を存在させる方法はどのような方法であってもよいが、例えば、反応条件下で反応液に溶解するような均一系触媒の場合、該蒸留塔に連続的に触媒を供給することにより、反応系に触媒を存在させることもできるし、あるいは反応条件下で反応液に溶解しないような不均一系触媒の場合、該蒸留塔内に固体触媒を配置することにより、反応系に触媒を存在させることもできるし、これらを併用した方法であってもよい。

#### 【0044】

均一系触媒を該蒸留塔に連続的に供給する場合には、原料であるアルキルアリアルカーボネートに混合して原料の供給と同時に供給してもよいし、原料の供給位置とは異なる段に供給してもよい。また、塔底から少なくとも 1 段以上の段を有する位置であればどのような位置に触媒を供給してもよい。しかし、該蒸留塔内で実際に反応が進行するのは、通常、触媒が供給される位置から下の領域であることから、塔頂から原料供給位置までの間の領域に触媒を供給することが好ましい。また、不均一系の固体触媒を用いる場合、その触媒は該蒸留塔内の任意の位置に必要量充填することができ、この触媒の存在する層の理論段が少なくとも 1 段以上あればよく、好ましくは 2 段以上あればよい。この固体触媒は蒸留塔の充填物としての効果も有している。

#### 【0045】

また、該蒸留塔内で触媒が存在しない領域では、反応生成物の濃縮等の通常の蒸留塔としての機能のみを果たすことになる。

本発明の方法は、アルキルアリアルカーボネートを連続多段蒸留塔に連続的に供給し、該蒸留塔内において、触媒の存在下に反応を行なわせると同時に反応によって生成する低沸点生成物であるジアルキルカーボネートを蒸留によって該蒸留塔の上部からガス状で連続的に抜き出し、高沸点生成物であるジアリアルカーボネートを該蒸留塔の下部から液状で連続的に抜き出すことによって、ジアリアルカーボネート類を連続的に製造することを特徴としているものである。

## 【0046】

アルキルアリアルカーボネートを連続多段蒸留塔に連続的に供給する方法については、特別な限定はなく、それらが該蒸留塔の少なくとも1段以上、好ましくは2段以上の領域において、触媒と接触させることができるような供給方法であれば、どのような方法であってもよい。すなわち、該アルキルアリアルカーボネートは連続的多段蒸留塔の上記の条件を満たす段に必要とする数の導入口から連続的に供給することができ、また該出発物質と該反応物質とは該蒸留塔の同じ段に導入されてもよいし、それぞれ別の段に導入されてもよい。

## 【0047】

原料供給位置より上部はジアルキルカーボネートの濃縮等の通常の蒸留塔としての機能のみを果たすことになる。原料は液、蒸気又は液と蒸気の混合物として連続多段蒸留塔へ供給される。また、原料を液又は蒸気で連続多段蒸留塔へ供給する以外に、付加的に原料蒸気を反応塔の下部へ供給することは、連続多段蒸留塔内を上昇する蒸気相のジアルキルカーボネート濃度を実質的に降下させる効果があるため、好ましい方法である。

## 【0048】

本発明においては、副生するジアルキルカーボネートはガス状で抜き出される。ガス状抜き出し物は、ジアルキルカーボネート単独でも良いし、原料であるアルキルアリアルカーボネート類との混合物であっても良い。ジアリアルカーボネート類を少量含んでいても良い。連続多段蒸留塔におけるジアルキルカーボネート等からなるガスの抜き出し口は、塔底以外の任意の位置に設けることができるが、蒸気相中の副生するジアルキルカーボネートの濃度は、通常、塔の上部ほど高い。したがって、原料供給位置から塔頂の間または塔頂部にガスの抜き出し口を設けることが好ましく、塔頂部に設けることがさらに好ましい。

## 【0049】

本発明において、生成物のジアリアルカーボネート類は連続多段蒸留塔の下部より液状で抜き出される。液状抜き出し物は、ジアリアルカーボネート類単独であっても良いし、原料であるアルキルアリアルカーボネート類との混合物であっても良い。ジアルキルカーボネートを少量含んでいても良い。触媒として均一系

触媒を用いる場合には、液状抜き出し物に触媒が含まれる。また、連続多段蒸留塔におけるジアリールカーボネート類等からなる液の抜き出し口は、塔下部に設けられる。本発明において塔下部とは、通常、原料供給位置から塔底の間又は塔底部であり、好ましくは塔底部である。

#### 【0050】

本発明において反応蒸留を行うに当たり、連続多段蒸留塔内の下降反応液速度及び上昇蒸気速度は、使用する連続多段蒸留塔の種類により、また充填塔を使用する場合には充填物の種類により異なるが、通常、フラッティングを起こさない範囲で実施される。

本発明においては、還流比を増加させるとジアルキルカーボネートの蒸気相への蒸留効率が高くなるため、抜き出し蒸気中のジアルキルカーボネートの濃度を増加させることができる。

#### 【0051】

しかしながら、あまりに還流比を増加させると必要な熱エネルギーが過大となり好ましくない。また、ジアルキルカーボネートの濃縮は、反応蒸留塔からの抜き出し後に行えば良いので、必ずしも還流を行なう必要はない。したがって、還流比は、通常0～20、好ましくは0～10が用いられる。

本発明における反応は、連続多段蒸留塔内で起こるため、生成するジアリールカーボネートの量は、連続多段蒸留塔内のホールドアップ液量に依存する。つまり、同じ塔高、同じ塔径の連続多段蒸留塔を用いる場合には液ホールドアップの高い連続多段蒸留塔が反応液の平均滞留時間、即ち反応時間が長くなるという点で好ましい。

#### 【0052】

しかしながら、液ホールドアップがあまりに高い場合には、滞留時間が長くなるために副反応が進行したり、フラッティングが起きやすくなる。従って、本発明に用いる連続多段蒸留塔のホールドアップ液量は、反応蒸留条件や連続多段蒸留塔の種類によっても変わり得るが、連続多段蒸留塔の空塔容積に対するホールドアップ液量の容積比で表現して、通常、0.005～0.75で行われる。

#### 【0053】

本発明を実施するに当たり、反応温度は用いる原料の種類によって異なるが、通常50～350℃、好ましくは100～250℃の範囲である。また、反応圧力は、用いる原料の種類及び反応温度により異なるが、通常、0.00001～200kg/cm<sup>2</sup>で行われる。

本発明における連続多段蒸留塔内の反応液の滞留時間は、反応条件によっても変わり得るが、通常0.001～50時間、好ましくは0.01～10時間で行われる。

#### 【0054】

本発明においては、必ずしも反応溶媒を使用する必要はないが、反応操作を容易にする等の目的で適当な不活性溶媒、例えば、エーテル類、脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類、ハロゲン化脂肪族炭化水素類、ハロゲン化芳香族炭化水素類等を反応溶媒として用いることができる。

本発明では、反応に不活性な物質として窒素、ヘリウム、アルゴン等の不活性ガスを反応系に共存させてもよい。また、副生するジアルキルカーボネートの除去を加速する目的で、連続多段蒸留塔の下部より不活性ガスや反応に不活性な低沸点有機化合物を導入してもよい。

#### 【0055】

本発明では、原料中に芳香族ヒドロキシ化合物が含有されていてもよいし、反応生成物であるジアリールカーボネート、副生成物であるジアルキルカーボネートが含有されていても良いが、本反応が可逆反応であるため、ジアルキルカーボネート又はジアルキルカーボネートの濃度があまり高い場合には原料の反応率を低下させるため好ましくない。したがって、通常、原料中のジアルキルカーボネートとジアリールカーボネートの量は、アルキルアリールカーボネートに対して20モル%以下が好ましく、さらには10モル%以下が好ましい。

#### 【0056】

本発明で用いる触媒の量は、使用する触媒の活性によっても変わり得るが、触媒を連続的に反応系に供給する場合には、通常、ジアルキルカーボネートの重量に対する割合で表現して、0.0001～50重量%で使用される。また、固体触媒を連続多段蒸留塔に設置して使用する場合には、連続多段蒸留塔の空塔容積

に対して 0.01 ~ 7.5 体積%の触媒量が用いられる。

【0057】

【実施例】

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

【0058】

【実施例 1】

図 1 に示すような、圧力調節器 (10) を備え、充填物としてステンレス製のディクソンパッキング (6 mm  $\phi$ ) を充填した、塔高 4 m、塔径 3 インチの充填剤塔からなる連続多段蒸留塔 (3) の塔頂から 1 m の位置へメチルフェニルカーボネート、及び触媒から成る混合物を導入口 (1) から予熱器 (2) を経て連続多段蒸留塔 (3) 内に液状で連続的に供給し、リボイラーで加熱することにより反応させた。反応条件を表 1 に示す。

【0059】

反応の結果、連続多段蒸留塔の塔底 (9) から塔底液抜き出し口 (6) を経て、反応生成物であるジフェニルカーボネートを含む液を得た。反応の結果を表 1 及び表 2 に示す。

また、塔頂 (8) に設けられたガス抜き出し口 (7) から留出するガスを凝縮器 (5) で凝縮して得た凝縮液は、一部を還流させ、残りを凝縮液抜き出し口 (7') から抜き出した。この凝縮液から反応の副生物であるジメチルカーボネートが得られた。この凝縮液には副反応生成物であるアニソールが含まれていた。アニソール選択率は、原料のメチルフェニルカーボネート基準で 0.7% であった。

【0060】

【比較例 1】

図 3 に示すような、塔高 1 m、塔径 1 インチの蒸留塔 (14) (圧力調節器 (22) を備え、ステンレス製のディクソンパッキング (6 mm  $\phi$ ) を充填したもの) と攪拌器 (20) を釜部分に備えた、容量 1.5 リットルの反応釜 (13) へ、実施例 1 で用いたのと同じ組成の原料及び触媒を導入口 (12) から 12.6 kg 仕込んだ。

## 【0061】

液温が19.5℃となるまで攪拌器(20)で攪拌しながら電気炉(19)を用いて昇温することにより、反応を開始した。液温が一定になったところで、蒸留塔(14)の塔頂(21)に設けられたガス吹き出し口(15)から留出するガスを凝縮器(16)で凝縮して得た凝縮液は、一部還流させ、残りを凝縮液抜き出し口(17)から1.0kg/hrの速度で連続的に抜き出した。還流比は2.1であった。抜き出し開始後に反応を3時間行ない、凝縮液を3.0kg抜き出した。

## 【0062】

反応釜冷却後、反応液を排出口(18)から抜き出したところ、重量は9.6kgであった。本比較例における凝縮抜き出し量と反応釜より抜き出した液量の比は、実施例1における凝縮抜き出し量と塔底液抜き出し量の比と同じである。

分析の結果、反応液中にはジフェニルカーボネートが67.2重量%生成していた。1時間当り反応液1kg当りのジフェニルカーボネートの生成量は224g/kg・hrであった。メチルフェニルカーボネート基準のジフェニルカーボネートの選択率は95%であった。

## 【0063】

また、凝縮液を分析したところ反応副生成物であるアニソールが検出された。メチルフェニルカーボネート基準のアニソール選択率は5%であった。この結果を実施例1と比較すると、本発明の方法によるとジアリールカーボネートが高い収率及び高い選択率で得られることを示している。

## 【0064】

## 【実施例2～7】

実施例1で用いたのと同じの装置を用い、表1に示す反応条件で実験を行った。その結果を表2に示す。

## 【0065】

## 【実施例8】

図2に示すような、圧力調節器(10)を備え、充填物としてステンレス製のデイクソンパッキング(6mmφ)を充填した、塔高4m、塔径3インチの充填



塔からなる連続多段蒸留塔(3)の塔頂から1 mの位置へメチルフェニルカーボネート及び触媒等から成る混合物を導入口(1)から予熱器(2)を経て反応蒸留塔(3)内に液状で連続的に供給し、メチルフェニルカーボネートを導入口(1')から導入し、蒸発器(4')を経てガス状で連続多段蒸留塔(3)の塔底(9)へ供給した。反応条件を表3に示す。

## 【0066】

反応の結果、連続多段蒸留塔の塔底からは、反応生成物であるジフェニルカーボネートを含む液を得た。また、塔頂から留出するガスを凝縮器(5)で凝縮して得た液体から反応の副生成物であるジメチルカーボネートが得られた。反応の結果を表4に示す。

## 【0067】

## 【実施例9～10】

実施例8で用いたのと同じの装置を用い、表3に示す反応条件で反応を行った。その結果を表4に示す。

## 【0068】

## 【実施例11】

連続多段蒸留塔として充填塔の代わりに、段数20のシープトレイを装着した塔高6 m、塔径10インチの棚段塔を用い、塔頂から0.5 mの位置へ供給し、表3に示す反応条件で反応を行う以外は、実施例8と同様に反応を行った。その結果を表4に示す。

## 【0069】

【表 1】

実施例	導入口 1 からの供給液組成			反 応 条 件		
	流 量 kg/hr	アルキルアリー ルカーボネート	触 媒	塔底 温度	塔頂 圧力	還流 比
		種 類 (重量%)	種 類 (mmol/kg)	(°C)	(mmHg)	
1	4.2	MPC (99)	Pb(OPh) <sub>2</sub> (8.0)	195	194	2.1
2	4.2	MPC (99)	Bu <sub>2</sub> SnO (12.8)	194	199	2.0
3	4.0	EPC (99)	Pb(OPh) <sub>2</sub> (10.5)	198	241	2.3
4	4.3	MTC (99)	Pb(OPh) <sub>2</sub> (12.5)	201	182	1.7
5	4.2	MPC (99)	Ti(OPh) <sub>4</sub> (12.5)	195	223	1.8
6	6.3	MPC (85) PhOH (14)	Pb(OPh) <sub>2</sub> (10.5)	195	270	2.1
7	4.2	MPC (99)	Pb(OPh) <sub>2</sub> (40.0)	194	91	2.1

【0070】

【表 2】

実施例	凝 縮 液 抜 き 出 し	塔 底 液 組 成		ジアリールカーボネート	
	流 量	流 量	ジアリール カーボネート	生成量	選択率
	(kg/hr)	(kg/hr)	種 類 (重量%)	種 類 (g/kg · hr)	種 類 (%)
1	1.0	3.2	DPC (75.7)	DPC (757)	DPC (99)
2	1.2	3.0	DPC (73.8)	DPC (738)	DPC (99)
3	1.1	2.9	DPC (70.9)	DPC (709)	DPC (99)
4	1.4	2.9	DTC (77.3)	DTC (773)	DTC (99)
5	1.2	3.0	DPC (70.5)	DPC (705)	DPC (99)
6	1.9	4.4	DPC (61.8)	DPC (618)	DPC (99)
7	1.4	3.4	DPC (91.2)	DPC (912)	DPC (99)

【0071】

【例 6】

実施例	導入口 1 からの供給液組成			導入口 1' からの供給物		反応条件	
	流量 kg/hr	アルキルアリールカルボネート		流量 (kg/hr)	供給物	塔底温度 (°C)	塔頂 圧力 (mmHg)
		種 類 (重量%)	種 類 (mmol/kg)				
8	4.2	MPC (99)	Pb(OPh) <sub>2</sub> (8.0)	4.5	MPC	192	321
9	4.2	MPC (99)	Bu <sub>2</sub> SnO (12.8)	1.3	PhOH	190	274
10	4.0	EPC (99)	Pb(OPh) <sub>2</sub> (10.5)	2.0	MPC	191	289
11	34.5	MPC (99)	Pb(OPh) <sub>2</sub> (13.5)	37.0	MPC	190	275

【0072】

【表 4】

実施例	凝縮液抜き出し 流量 (kg/hr)	塔底 流量 (kg/hr)	液組成		ジアリールカーボネート	
			ジアリールカーボネート 種別 (重量%)	種別 (%)	生成量 (g/kg・hr)	選択率 種別 (%)
8	3.2	5.5	DPC (46.8)	DPC (99)	DPC (468)	DPC (99)
9	3.7	5.0	DPC (52.3)	DPC (99)	DPC (523)	DPC (99)
10	2.8	5.2	DPC (50.4)	DPC (99)	DPC (504)	DPC (99)
11	28.0	43.5	DPC (52.5)	DPC (99)	DPC (525)	DPC (99)

【0073】

なお、表中で用いている記号は下記の意味を表わしており、表中でジアリールカーボネートの生成量、及び選択率は、下記（注）に従って表わしてある。

PhOH	フェノール
Pb(OPh) <sup>2</sup>	ジフェノキシ鉛
Bu <sub>2</sub> SnO	ジブチルスズオキサイド
Ti(OPh) <sub>4</sub>	テトラフェノキシチタン
MPC	メチルフェニルカーボネート

MTC	メチルトリルカーボネート
EPC	エチルフェニルカーボネート
DPC	ジフェニルカーボネート
DTC	ジトリルカーボネート

(注)

ジアリールカーボネートの生成量は1時間当り、塔底液1 k g当りのg数で表した。

【0074】

またジアリールカーボネートの選択率は原料のアルキルアリールカーボネート基準である。

【0075】

【発明の効果】

本発明の方法により、アルキルアリールカーボネート類を原料として、ジアリールカーボネート類を連続的に高収率、高選択率で得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の連続多段蒸留装置の一例を表す概略図である。

【図2】

本発明の連続多段蒸留装置の一例を表す概略図である。

【図3】

比較例1で用いた反応蒸留塔の概略図である。

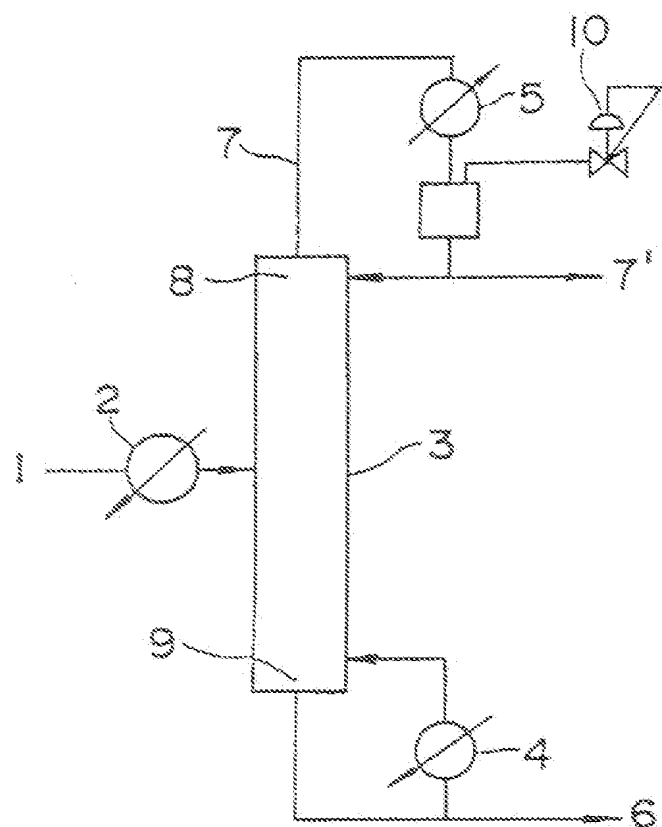
【符号の簡単な説明】

1, 1', 12	導入口
2	予熱器
3	連続多段蒸留塔
4	リボイラー
4'	蒸発器
5, 16	凝縮器
6	塔底液抜き出し口

7, 15	ガス抜き出し口
7', 17	凝縮液抜き出し口
8, 22	塔頂
9	塔底
10, 22	圧力調節器
11, 23	気液分離器
13	反応釜
14	蒸留塔
18	排出口
19	電気炉
20	攪拌器

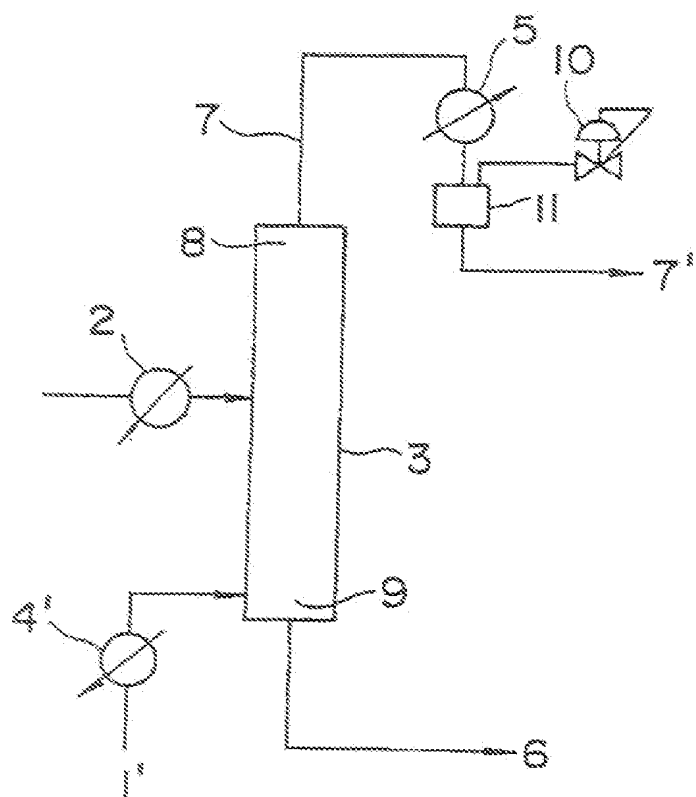
【書類名】 図面

【図 1】

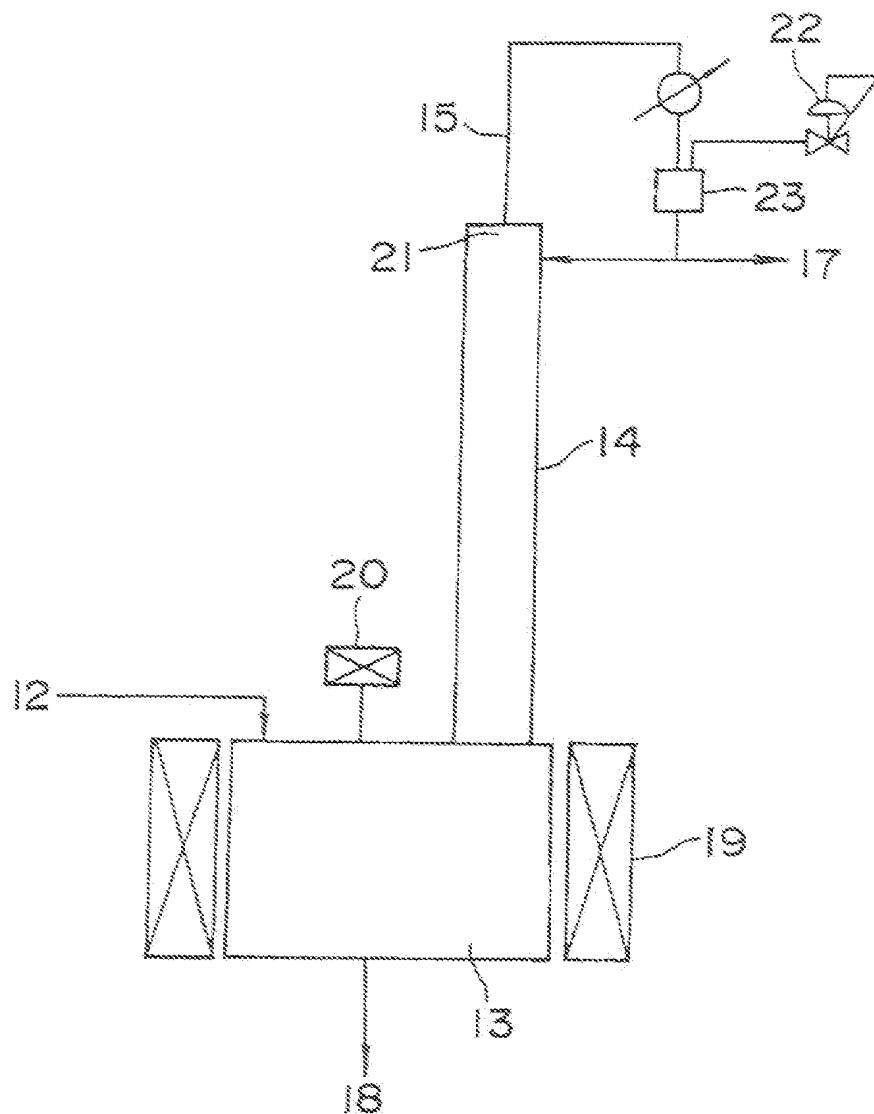




【図 2】



【図 3】



第1頁の続き

①Int. Cl. 3

識別記号

庁内整理番号

// B 01 J 23/14  
 27/04  
 27/122  
 27/232  
 31/02  
 31/04  
 31/12  
 31/22  
 C 07 B 61/00

1 0 1

3 0 0